

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2006 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00659186
INK-JET RECORDING SHEET

PUB. NO.: 55-146786 [JP 55146786 A]
PUBLISHED: November 15, 1980 (19801115)
INVENTOR(s): MAEKAWA SEIICHI
NAKAMURA SUKEMASA
SUGIYAMA MASATOSHI
ODAWARA HIDEO
APPLICANT(s): FUJII PHOTO FILM CO LTD [000520] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 54-054300 [JP 7954300]
FILED: May 02, 1979 (19790502)
INTL CLASS: [3] B41M-005/00; D21H-001/38
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 15.3
(FIBERS -- Paper & Pulp)
JAPIO KEYWORD: R042 (CHEMISTRY -- Hydrophilic Plastics); R105 (INFORMATION
PROCESSING -- Ink Jet Printers)
JOURNAL: Section: M, Section No. 53, Vol. 05, No. 18, Pg. 67, February
03, 1981 (19810203)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the captioned recording sheet for multicolor recording free from flow-out of ink, a color mixture and scattering thereof, having high density and resolution, and superior in color reproduction, by providing a layer of water-soluble macromolecule as an ink-jet recording layer on a support body with low water- absorbing property.

CONSTITUTION: On the surface of a support body such as paper and cloth prepared to have a water absorption degree, according to JIS-P8140, of 30g/m(sup 2) or less (suitably 20g/m(sup 2) or less) by coating a size of other method, water-soluble macromolecule (ex. gelatine and polyvinyl pyrrolidone) is coated evenly. On the occasion, it is desirable to use together a pigment, including clay and talc, in the ratio of 10 weight part or less per water-soluble macro molecule/weight part so as to prevent the water absorption by ink, sticking etc. The suitable viscosity of the water-soluble macromolecule is 5-5,000 CPS (especially 10-100 CPS) in a 5% water solution.

?

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—146786

⑤ Int. Cl.³
B 41 M 5/00
D 21 H 1/38

識別記号

庁内整理番号
6906—2H
7107—4L

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ インクジェット記録シート

⑰ 特 願 昭54—54300

⑱ 出 願 昭54(1979)5月2日

⑲ 発 明 者 前川征一

富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内

⑳ 発 明 者 中村甫賢

富士宮市大中里200番地富士写
真フィルム株式会社内

㉑ 発 明 者 杉山正敏

東京都港区西麻布2丁目26番30
号富士写真フィルム株式会社内

㉒ 発 明 者 小田原英雄

東京都港区西麻布2丁目26番30
号富士写真フィルム株式会社内

㉓ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

㉔ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外 4 名

明 細 書

1 発明の名称 インクジェット記録シート

2 特許請求の範囲

J I S - P 8 / 4 0 による吸水度が $30 g / m^2$

以下の支持体上に、水溶性高分子塗布層を設けた
ことを特徴とするインクジェット記録シート。

3 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録シートに関し、特
に吸水性の低い支持体上にインクジェット記録層
として水溶性高分子層を設けることにより、濃度
及び解像力が高くかつ色再現性の優れた多色記録
を与えるインクジェット記録シートに関するもの
である。

インクジェット記録は騒音がなく、高速記録が
可能であり、記録紙も普通紙が使用できるために、
端末プリンターなどに採用され、近年急速に普及
している。また多数個のインクノズルを使用する
ことにより、多色記録を行うことも容易であり、
各種のインクジェット記録方式による多色記録が
検討されている。これらのインクジェット記録に

使用される用紙は、端末プリンターなどの単色記
録の場合は、用紙の同一場所への記録は1回のみ
であり、上質紙、連続伝票用紙、あるいは前記の
紙より少しインク吸収性を良くした紙を使用すべ
ば良く、特別の支障なくインクジェット記録を行
うことが可能である。しかし、多色インクジェッ
ト記録の場合には、2個以上のインクジェットノ
ズルからインクが噴射され、紙面上の1点に2個
以上のインクドットが重なる場合が多く、単位面
積当たりのインク使用量が多く、上質紙のようにサ
イズ剤を添加した紙、アート紙、コート紙のよう
な細孔塗布紙に多色インクジェット記録を行うと、
インクの濡れ不良及び吸収容量不足、即ちインク
吸収性不良のためインクの紙面への衝突位置から
の流れ出し、異色インクの混色、インクの飛散に
よる白地部分の汚れ、記録後の紙面接触による汚
れなどが起る。したがって、上質紙、アート紙、
コート紙のようなインク吸収性不良の紙は、多色
インクジェット記録には全く実用性がなかつた。

多色インクジェット記録を行うには、まず、イ

ンク吸収性の良い記録紙が必要である。サイズ剤を添加せず、低密度に抄いた戸紙のような紙は、インクの濡れも良く、紙層の空隙が多いため、インクの吸収容量も大きく、多色インクジェット記録を行うのに十分なインク吸収性を有している。しかし、このような紙は、インクの横方向への広がり、厚さ方向への浸透が大きい。インクの横方向への広がりが大きいと解像力が低くなり、厚さ方向への浸透が大きいと、インクが紙層深く存在することになり、上にある紙層の空隙による光の散乱により濃度が低く、白っぽい色になつてしまう。また、シアン、マゼンタ、イエロー、黒による4色記録を行つた場合に、先に噴射したインクが紙層深く浸透し、色が上から見にくくなり色再現性不良となる。したがつて、このようなインク吸収性の良い紙は、多色インクジェット記録においてもインクの流れ出し、混色、飛散はなくなるが、濃度、解像力が低く、色再現性も不良で、多色インクジェット記録、特に中間調再現多色インクジェット記録においては鮮明な画像は得られな

- 3 -

質がインクジェット記録紙に要求される。

本発明の目的は、第1に、インクの流れ出し、混色、飛散がなく、濃度、解像力の高いインクジェット記録シートを提供することである。

第2に、インクの流れ出し、混色、飛散がなく、濃度、解像力が高く、色再現性の優れた多色インクジェット記録、特に中間調再現多色インクジェット記録に適したインクジェット記録シートを提供することである。

本発明者等は、収水性の少ない支持体に水溶性高分子を塗布することにより、支持体中に水溶性高分子が浸透せず、支持体表面に均一な水溶性高分子塗布層を有するインクジェット記録シートが得られ、従来考えられていたようなインク吸収性を付与しなくても、インクの流れ出し、混色、飛散などが発生しなくなることを見出し、極めて優れたインクジェット記録画像を得ることに成功した。

即ち、本発明によれば、JIS-P8/40による吸水度が $30g/m^2$ 以下の支持体上に、水

- 3 -

い。

特開昭52-73012号、特開昭52-74340号及び特開昭53-49113号はいずれもインク吸収性をなるべく低下させずに、インクの広がり、浸透をなるべく少なくしようとした試みであるが、インク吸収性とインクの広がり、浸透を小さくすることは相反する性質であり、インク吸収性を多色インクジェット記録に十分な範囲にすると、インクの広がり浸透が大きくなつてしまうことは避けられなかつた。

これらの結明によるインクジェット記録紙はインクの紙層中への吸収ということを前提としているために、濃度及び解像力が高く、しかも色再現性の良い鮮明な画像は得られず、特に中間調再現の多色インクジェット記録には使用できなかつた。

多色インクジェット記録において、濃度、解像力の高い、色再現性の良い画像を得るには、インクの横方向の広がりが少ないこと、インクがなるべく紙層表面に存在すること、しかもインクの流れ出し、混色、飛散がおきないという相反する性

- 4 -

溶性高分子塗布層を設けたことを特徴とするインクジェット記録シートが提供される。

本発明の水溶性高分子塗布層を有するインクジェット記録シートに水性インクを噴射すると、水性インクにより水溶性高分子が溶解または膨潤し、紙面上で水性インクの粘度が増加し、インクの流れ出し、混色、飛散が防止されると考えられる。定置ドラムにインクジェット記録シートを巻きつけ、高速回転しながらインクジェット記録を行う場合のように、紙面上のインクに大きな遠心力がかかる場合には、水溶性高分子塗布層による水性インクの粘度増加は、インクの流れ出し、混色、飛散の防止に特に効果的である。また、この水性インクの粘度増加は、インクの横方向の広がり、厚さ方向への浸透を防止するにも効果的であり、支持体の収水性の低さと相俟つて濃度、解像力の高い、多色インクジェット記録における色再現性の優れた画像が得られる。

本発明のインクジェット記録シートに使用される水溶性高分子は、かんしよデンプン、ばれいし

- 6 -

よデンプン、コンスターチ、こんにやく、ふのり、寒天、アルギン酸ナトリウム、トロロアオイ、トラカントガム、アラビアゴム、ローカストビーンガム、グアーガム、ベクチン、カラゲニン、ヒカワ、ゼラチン、カゼイン、大豆蛋白、酸化デンプン、デキストリン、リン酸デンプン、カルボキシメチル化デンプン、ヒドロキシエチル化デンプン、シアノエチル化デンプン、アクリル酸グラフトデンプン、カチオン性デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロースサルフェート、シアノエチルセルロース、ポリビニルアルコール、カルボキシ化ポリビニルアルコール、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸エステル部分ケン化物、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルスルホン酸ナトリウム、ポリマーアク

- 7 -

では、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、チタンホワイト、合成ケイ酸塩、シリカ、珪藻土、ポリエチレン微粉末、ポリスチレン微粉末、尿素樹脂微粉末、などが使用される。

水溶性高分子に対する顔料の混合割合は水溶性高分子/重量部当り乃至/0重量部の範囲が適当である。

インクジェット記録層を形成する塗布液へのその他の添加剤としては、接着強度を向上するためのSBRなどのラテックス、水溶性高分子塗布層の水性インクによる濡れ、吸水を更に良くするための補助剤として、グリセリン、ポリエチレングリコール、ピロリドン類、界面活性剤、ポリアクリルアミドゲル、デンプンゲルなどの吸水ゲルなどの虚偽吸水剤、青味付けなどの色調調整用の染料、顔料、螢光染料、インクの耐光性を向上させるための紫外線吸収剤、顔料分散剤、消泡剤、ステアリン酸カルシウムなどの潤滑剤、防霉剤、メラミン樹脂などの水溶性高分子の耐水化剤などを

- 8 -

リルアミド-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート塩酸塩、ポリメタクリロイルオキシエチルジメチルβ-ヒドロキシエチルアンモニウムクロライド、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンイミン、ポリアミド-ポリアミン、イオネンタイプ第4級アンモニウム塩ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、などがある。

水溶性高分子の粘度は、インクの流れ出しを防止する面からは高い方が望ましいが、塗布適性上はあまり高くない方がよい。好適な粘度範囲は、5%水溶液で5~5,000cpsである。更に好ましくは、10~100cpsである。

一般に、水溶性高分子に顔料を併用して塗布し、インクジェット記録層にインク吸水性、べたつき防止性、白さ、などの性質を附与することが望ましい。水溶性高分子と併用して塗布する顔料とし

- 8 -

目的に応じて使用できる。但し、水溶性高分子の耐水化剤は、水性インクによる水溶性高分子塗布層の溶解または膨潤を妨げるので、使用を最小限に留めるか、使用しない方が望ましい。

水溶性高分子を塗布する吸水性の少ない支持体としては、紙、布、プラスチックフィルム、金属板、木板、ガラス板などが使用できる。水溶性高分子を塗布した場合に、水溶性高分子が支持体中に浸透せず、支持体表面に均一な塗布層を形成するためには、支持体の吸水性が少ないことが必要であり、JIS-P8140による吸水度(試験片と水の接触時間は120sec.)で30g/m²以下の支持体が、本発明の実施には適当である。特に、20g/m²以下の吸水度を持つ支持体が好ましい。紙、布などの多孔質物質を支持体を使用する場合は吸水性物質などにより、支持体の吸水性を低くすることが必要である。

本発明の支持体を使用する紙は、木材パルプを主体とするが、必要に応じて合成繊維、合成パルプ、無機繊維などを混合してもよい。添加剤とし

- 10 -

て、ロジン、アルキルケテンタイマー、アルケニルコハク酸などのサイズ剤、タレー、タルク、炭酸カルシウムなどの填料、ポリアクリルアミド、デンプンなどの紙力増強剤、硫酸バンド、カチオン性ポリマーなどの定着剤、メラミン樹脂、ポリアミドーポリアミンーエピクロルヒドリン樹脂などの強度向上剤、染料、蛍光染料などを内添しても良い。抄紙時に、サイズプレスで、デンプン、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子、ステレンー無水マレイン酸共重合体アルキルエステル、のナトリウム塩などのサイズ剤を塗布しても良い。

支持体に紙を使用する場合には、水溶性高分子が紙層中に浸透せず、水溶性高分子塗布層になるべく紙表面に均一に形成されるように、吸水度が $30g/m^2$ 以下になるようにサイズ剤を添加または塗布したサイズ紙を使用することが必要である。前記特開昭52-53012号、特開昭52-74340号及び特開昭53-49113号のようにサイズ剤を添加しない吸水度が $30g/m^2$ 以上の無サイズ紙または弱サイズ紙を支持

- 11 -

に紙の塗布に使用されているエアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、グラビアコーター、カーテンコーターが使用できる。サイズプレス、ロールコーターなどの支持体に紙を使用した場合に均一な塗布層の形成されにくい塗布装置は、本発明の実施には適していない。水溶性高分子塗布液を塗布、乾燥後、マシンカレンダー、クロスカレンダー、スーパーカレンダーなどにより、塗布面を平滑にすることが望ましい。

インクジェット記録に使用されるインクは、多くの場合、水性インクであり、本発明のインクジェット記録シートも水性インクによるインクジェット記録に用いられるものである。

本発明のインクジェット記録用シートに使用される水性インクは、例えば、特開昭47-12105号、特開昭49-89534号、特開昭49-97620号、特開昭50-143602号、特開昭50-102407号、特開昭51-129310号、特開昭51-137506号、特開昭51-137505号、特開昭51-1151

- 13 -

体に使用して水溶性高分子を塗布した場合は、水溶性高分子が紙層中に浸透して水溶性高分子塗布層が形成されず、インクジェット記録を行つた場合に、インクが紙層中に浸透して本発明の目的とする濃度、解像力の高い、色再現性の良いインクジェット記録画像は得られない。

水溶性高分子塗布層の下塗層として吸水性の低い不透明度、白色度の高い材料塗布層を設けても良い。この下塗層により、より濃度が高く、コントラストの良いインクジェット記録画像が得られる。

水溶性高分子塗布層の塗布量は、水溶性高分子の固型分として、片面 $0.5 \sim 10g/m^2$ が適当であり、特に $2 \sim 5g/m^2$ が望んでいる。水溶性高分子の粘度が低い場合は塗布量を多くする必要があり、粘度が高い場合は、塗布量を少なくできる。一般に塗布量が少ないと、水性インクの粘度増加が充分行われず、インクの流れ出し、混色、飛散が発生し、濃度が低くなる。

水溶性高分子塗布に使用する塗布装置は、一般

- 12 -

06号、特開昭51-139408号、特開昭52-12008号、特開昭52-12009号、特開昭52-12010号、特開昭52-74406号、特公昭52-14643号、特公昭52-14644号、特開昭53-77706号、特開昭53-119107号、特開昭53-119108号、特公昭53-20882号、などに記載されているように、水溶性染料、湿潤剤、染料可溶化剤、防曇剤、水、水混和性有機溶剤などよりなるものである。

本発明の特徴は、水性インク中の水により、インクジェット記録シートの水溶性高分子塗布層が溶解または膨潤し、水性インクの粘度が増加し、インクの流れ出し、混色、飛散の発生なしに、濃度、解像力の高い、色再現性の良好なインクジェット記録画像が得られることである。

本発明のインクジェット記録シートの利点は、第1に、インクの流れ出し、混色、飛散が発生しないこと、第2に、画像濃度が高いこと、第3に、インクドットの広がり少なく、解像力が優れて

- 14 -

いること、第4に、多色インクジェット記録の場合の色再現性が良いことである。

以下、実施例により本発明を更に詳細に述べる。

実施例 1

L B K P / 0 0 部を水度 C S F 4 3 0 0 に叩解し、タルク 5 部、ロジン 1 部、硫酸バンド 2 部を添加し、坪量 $100 g / m^2$ の原紙を長網抄紙機で抄紙した。抄紙時にサイズプレスで、ステレンー無水マレイン酸共重合体アルキルエステルのナトリウム塩を固型分で $1 g / m^2$ 塗布した。この原紙の J I S - P 8 / 4 0 による吸水度は $1.5 g / m^2$ であつた。この原紙に、ゼラチン 1 0 0 部、タルク 2 0 0 部よりなる固型分 2.5 % の塗布液を固型分で片面 $10 g / m^2$ エアーナイフコーターで塗布、乾燥後、スーパーカレンダー掛けを行つた。

実施例 2

実施例 1 の原紙に、ポリビニルピロリドン 5 % 水溶液 (20 °C での粘度 50 c P s) を固型分で片面 $2 g / m^2$ エアーナイフコーターで塗布、

- 1 5 -

リビニルピロリドン 1 0 % 水溶液を固型分で両面 $4 g / m^2$ 塗布した。

比較例 3

L B K P / 0 0 部を水度 C S F 4 3 0 0 に叩解し、ロジン 1 部、硫酸バンド 2 部を添加し、坪量 $100 g / m^2$ の原紙を長網抄紙機で抄紙した。

実施例 1 ~ 3 のインクジェット記録用紙に 4 個のインクジェットノズル (ノズル直径 50μ) を有するインクジェットプリンターで、シアン、マゼンタ、イエロー、黒の 4 色の水性インクを順次、噴射し、多色インクジェット記録を行つた。

結果を第 1 表に示す。本発明による実施例 1 ~ 3 で得られた記録シートでは、インクの流れ出し、濃度ともに優れているが、従来技術による比較用シートでは両者とも満足させることはできない。

- 1 7 -

乾燥後、マシンカレンダー掛けを行つた。

実施例 3

実施例 1 の原紙に、ステレンー無水マレイン酸共重合体アルキルエステルのナトリウム塩 1 0 0 部、チタンホワイト 1 0 0 部よりなる固型分 2 0 % の塗布液を固型分で片面 $2 g / m^2$ ブレードコーターで塗布し、乾燥した。この塗布紙の J I S - P 8 / 4 0 による吸水度は $1.5 g / m^2$ であつた。この塗布紙を支持体として、ポリエチレンオキサイド 2.5 % 水溶液 (20 °C での粘度 260 c P s) を固型分で片面 $1 g / m^2$ エアーナイフコーターで塗布、乾燥後、スーパーカレンダー掛けを行つた。

比較例 1

L B K P / 0 0 部を水度 C S F 4 3 0 0 に叩解し、ポリアミドーポリアミンーエピクロルヒドリン樹脂を 0.2 部添加し、坪量 $100 g / m^2$ の原紙を長網抄紙機で抄紙した。

比較例 2

比較例 1 の原紙に抄紙時にサイズプレスで、ホ

- 1 6 -

第 1 表

	インクの流れ出し ^{※1}	濃 度 ^{※2}	インクドット直径 ^{※3} (μ)	画 質
実施例 1	優	1.45	150	優
2	優	1.37	170	優
3	優	1.41	170	優
比較例 1	優	0.88	220~260	不良
2	優	0.95	220	良
3	不良	1.13	120	不良

※1 “色が重なった部分のインクの流れ出し。優は流出しが全くない。不良は流れ出しにより画像が形成されない。

※2 シアンインクのベタ部の濃度。※3 シアンインクの1個のドットの直径

- 18 -

- 19 -

実施例 4

コロナ処理をした100μのポリエステルフィルムに、ゼラチン75部、ポリビニルピロリドン25部、シリカゾル100部よりなる固型分20%の塗布液を固型分で片面5g/m² エアーナイフコーターで塗布した。このフィルムに実施例1と同様に多色インクジェット記録を行った。インクの流れ出しはなく、反射光、透過光のどちらで観察しても濃度の高い鮮明なインクジェット記録画像であつた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社
代理人 弁理士 深 沢 敏 男
(ほか1名)

手続補正書

昭和54年 8月 21日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1. 事件の表示 昭和54年 特願 第54300号
2. 発明の名称 インクジェット記録シート
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フイルム株式会社
代表者 平 田 九 州 男

4. 代 理 人 〒106
居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フイルム株式会社 内
氏 名 弁理士(6642) 深 沢 敏 男
電 話 (406) 2537

- 20 -

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

6. 補正の内容

明細書を次の通り補正する。

1) 2頁16行目の「紙面接視」を「紙面
接触」と補正する。

2) 8頁7行目の「ポリビニルピリジン」
を「ポリビニルピリジン」と補正する。

3) 13頁6行目の「硫酸バンド」を「硫
酸バンド」と補正する。

4) 17頁7行目の「実施例1～3の」を
「実施例1～3及び比較例1～3の」と補正す
る。